

# ABSTRACT ATTACHED

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-189171

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

D 2 1 H 17/07  
17/14

D 2 1 H 3/ 12  
3/ 10

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-335494

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000000918  
花王株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
(72) 発明者 ▲高▼橋 広通  
和歌山県和歌山市園部1031-10  
(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 紙用柔軟剤

(57) 【要約】

【構成】 (A) 炭素数10~24のアルキル基、アルケニル基又はβ-ヒドロキシアルキル基を分子内に1個又は2個有する第4級アンモニウム塩、(B) 炭素数8~24の直鎖の飽和もしくは不飽和脂肪酸又はその塩、及び(C) 炭素数10~24の脂肪酸とペンタエリスリトールのエステル化物を、(B)/(A)重量比が0.0001~0.4、(C)/(A)重量比が0.01~0.5、且つ(A)、(B)及び(C)の合計が3~25重量%の割合で含有する水性分散液からなる紙用柔軟剤。

【効果】 紙に柔軟性を付与するとともに、弾力性も付与できるため、ふっくらとした手触りのよい紙製品を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)、(B)及び(C)

(A) 炭素数10～24のアルキル基、アルケニル基又はβ-ヒドロキシアルキル基を分子内に1個又は2個有する第4級アンモニウム塩

(B) 炭素数8～24の直鎖の飽和もしくは不飽和脂肪酸又はその塩

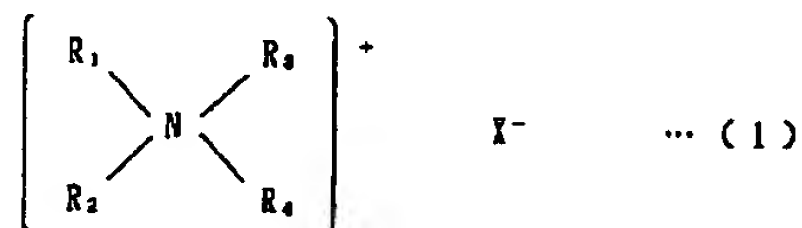
(C) 炭素数10～24の脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステル化物

を含有し、且つ(B)/(A)重量比が0.0001～0.4、(C)/(A)重量比が0.01～0.5、

(A)、(B)及び(C)成分の合計が3～25重量%である水性分散液からなる紙用柔軟剤。

【請求項2】 第4級アンモニウム塩(A)が下記一般式(1)で表される化合物である請求項1記載の紙用柔軟剤。

【化1】



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ炭素数10～24のアルキル基、アルケニル基又はβ-ヒドロキシアルキル基、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、ベンジル基又は-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-(ただし、nは1～3である)を示し、Xはハロゲン又は炭素数1～3のアルキル基を有するモノアルキル硫酸塩基を示す。〕

【請求項3】 エステル化物(C)中のモノエステル及びジエステルの合計量が30重量%以上である請求項1又は2記載の紙用柔軟剤。

【請求項4】 成分(A)、(B)及び(C)の熔融混合物を水又は温水と混合して得られた水性分散液からなる請求項1～3の何れか1項記載の紙用柔軟剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トイレットペーパー、ちり紙、フェイシャルティッシュ、京花紙、ペーパーナプキン、ペーパータオル、ワイパー、生理用紙、おむつ用紙等のような衛生薄葉紙に柔軟性や弾力性(ふっくら感)を付与する紙用柔軟剤に関する。

【0002】

【従来の技術】家庭用の紙製品、例えばトイレットペーパー、ティッシュペーパー、紙オムツペーパータオル等は、その用途上適度な軟らかさが要求される。紙の柔軟性は繊維の種類、紙の密度、紙の水分等の多くの因子が複雑に関与して発現するものと考えられており、従来、紙に柔軟性を付与する剤としてグリセリン、脂肪酸エステル類、パラフィン乳化物、第4級アンモニウム塩等が

用いられてきた。

【0003】しかしながら、このような化合物を用いた柔軟剤は、確かに紙に柔軟性を付与することはできるが、その反面、紙の吸水性や強度を低下させるという欠点があった。

【0004】この問題点を解決する柔軟剤として、ジ長鎖アルキル型4級アンモニウム塩を含有する柔軟剤(特開昭63-165597号)、ジアルキル型4級アンモニウム塩及びグリセリンと、水又は炭素数4以下の脂肪族アルコールを含有する柔軟剤(特開平4-100995号)、ラノリン及びラノリン誘導体を含有する柔軟剤(特開昭53-147803号)、ウレタンアルコール又はその4級化物を含有する柔軟剤(特開昭60-139897号)、カチオン性オリゴマーを含有する柔軟剤(特開昭63-251409号)、ポリアミド誘導体を含有する柔軟剤(特開昭51-38600号)等が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、今日では紙の種類、紙の用途、消費者の要望等が多様化しているため、前述した柔軟剤では十分対処することが困難な状況であり、紙に良好な柔軟性と吸水性を付与することはもちろん、更に紙に弾力性(ふっくら感)を付与し、手触りのよい製品を提供できるという点においても更に優れた性能を示す柔軟剤が望まれている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、炭素数10～24のアルキル基等を分子内に1又は2個有する第4級アンモニウム塩、炭素数8～24の脂肪酸又はその塩及びペンタエリスリトールのエステル化物を特定の割合で含有する柔軟剤が、紙に柔軟性のみならず弾力性をも付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、下記成分(A)、(B)及び(C)

(A) 炭素数10～24のアルキル基、アルケニル基又はβ-ヒドロキシアルキル基を分子内に1個又は2個有する第4級アンモニウム塩

(B) 炭素数8～24の直鎖の飽和もしくは不飽和脂肪酸又はその塩

(C) 炭素数10～24の脂肪酸とペンタエリスリトールのエステル化物

を含有し、且つ(B)/(A)重量比が0.0001～0.4、(C)/(A)重量比が0.01～0.5、

(A)、(B)及び(C)成分の合計が3～25重量%である水性分散液からなる紙用柔軟剤を提供するものである。

【0008】本発明に用いられる第4級アンモニウム塩(A)としては、例えば下記的一般式(1)～(5)で表される炭素数10～24のアルキル基、アルケニル基

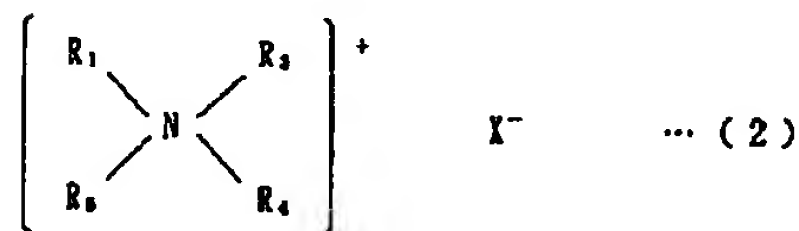
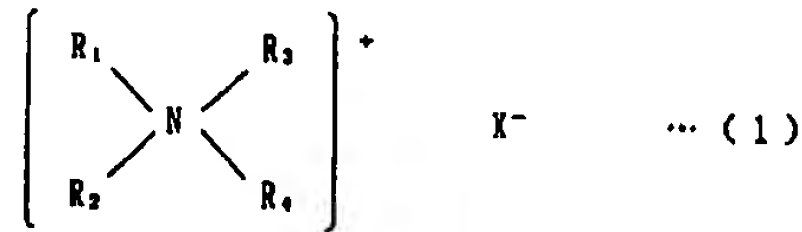
3

又はβ-ヒドロキシルアルキル基を分子内に1個又は2個有する第4級アンモニウム塩、イミダゾリニウム塩、アミドアンモニウム塩等の一種又は二種以上の混合物が挙げられる。

【0009】1) 下記式(1)又は(2)で表されるアンモニウム塩

【0010】

【化2】

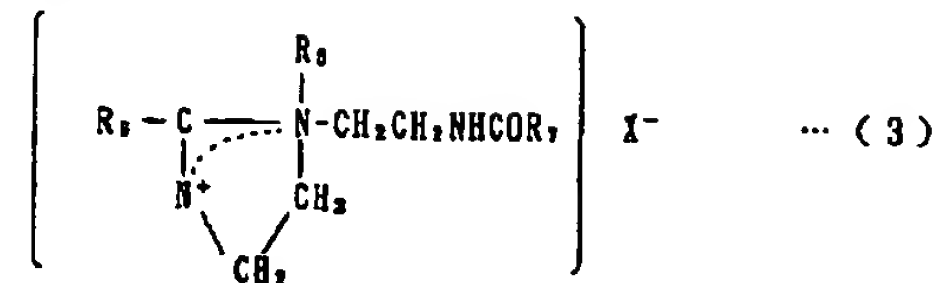


10

\* 【0011】ii) 下記式(3)で表されるイミダゾリニウム塩

【0012】

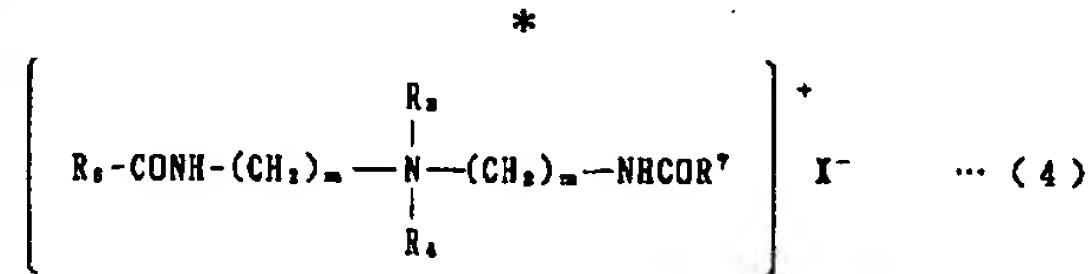
【化3】



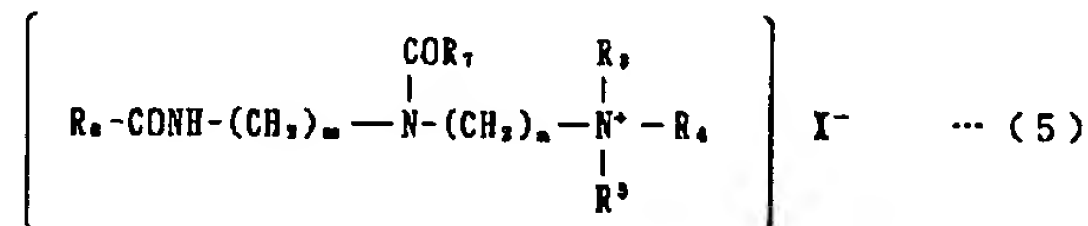
【0013】iii) 下記式(4)又は(5)で表されるアミドアンモニウム塩

【0014】

【化4】



\*



【0015】〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ はそれぞれ炭素数10～24のアルキル基、アルケニル基又はβ-ヒドロキシルアルキル基であり、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシルアルキル基、ベンジル基又は $-(C_2H_4O)_n-$ (ただし、 $n$ は1～3である)を示し、 $m$ は2又は3であり、 $X$ はハロゲン又は炭素数1～3のアルキル基を有するモノアルキル硫酸塩基を示す。〕具体的には、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化ヘキサデシルジメチルエチルアンモニウム、塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム、塩化ジドデシルジメチルアンモニウム、塩化ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム、塩化ジ水素添加牛脂アルキルジメチルアンモニウム、塩化硬化パーム油アルキルジメチルアンモニウム、ビス(β-ヒドロキシステアリル)ジエチルアンモニウムクロライド、2-ヘプタデシル-1-メチル-1-〔(2-オクタデカノイルアミノ)エチル〕イミダゾリニウムメチルサルフェート、ジ〔(2-ドデカノイルアミノ)エチル〕ジメチルアンモニウムメチルサルフェート、ジ〔(2-オクタデカノイルアミノ)エチル〕メチルエチルアンモニウムエチル

30 サルフェート等の一種又は二種以上の混合物である。就中、式(1)又は(2)、特に式(1)で表される第4級アンモニウム化合物が好ましい。

【0016】本発明に用いられる炭素数8～24の直鎖の飽和もしくは不飽和脂肪酸又はその塩(B)を例示すると、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、リグリセリン酸、パーム脂肪酸、菜種脂肪酸、牛脂脂肪酸、ラード脂肪酸、硬化パーム脂肪酸、硬化菜種脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、硬化ラード脂肪酸、及びそのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルコールアミン塩等が挙げられる。

【0017】本発明に用いられるペンタエリスリトールのエステル化物(C)とは、炭素数10～24の直鎖或いは分岐の飽和又は不飽和の脂肪酸とペンタエリスリトールから、或いは該脂肪酸を構成脂肪酸とする油脂から誘導される、モノエステル、ジエステル又はこれらの混合物或いはこれらとトリエステル及びテトラエステルとの混合物である。これらの混合物を用いる場合には、混合物中のモノエステル及びジエステルの合計含有量が重

量分率で30%以上であるものが好ましい。モノエステル及びジエステルの含有量がこれ以下では、十分な柔軟性能と弾力付与性を持つ柔軟剤が得られない。本発明のペンタエリスリトールのエステル化物としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸のエステル、未硬化或いは硬化の牛脂、ラード、パーム油、菜種油、魚油等から誘導される脂肪酸のエステル化物等が挙げられ、これらの単独或いは混合物が用いられる。

【0018】本発明においては上述の第4級アンモニウム塩(A)、脂肪酸又はその塩(B)及びペンタエリスリトールのエステル化物(C)とを必須成分として使用するが、(A)成分と(B)成分との混合重量比(B)/(A)は、0.0001~0.4、好ましくは0.001~0.3、(A)成分と(C)成分との混合重量比(C)/(A)は0.01~0.5、好ましくは0.05~0.4の範囲であることが望ましい。各重量比がこの範囲外では紙の柔軟性、弾力性が損なわれてしまうおそれがある。また、本発明においては、水性分散液中の(A)、(B)及び(C)の合計は3~25重量%である必要があり、この範囲を外れるとやはり紙の柔軟性、弾力性が損なわれてしまう。

【0019】本発明の紙用柔軟剤は、上記の如き(A)、(B)及び(C)の3成分を含有する水性分散液であるが、このような水性分散液は(A)、(B)及び(C)の3成分を加熱溶解混合した後に、これを水又は温水と混合して製造するのが好ましい。もちろんこの混合の際に溶解温度を低下させる目的でイソプロピルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコールのような溶剤を添加しておいてもかまわない。なお、(A)、(B)及び(C)成分を別々に加熱溶解し、水又は温水と攪拌混合すると、良好な水性分散液とすることが難しい。

【0020】本発明の紙用柔軟剤には、更に液体柔軟剤とする際には保存安定性の改善及び粘度の調整のためポリオキシエチレン付加型非イオン性界面活性剤、食塩や塩化アンモニウムのような水溶性塩、プロピレングリコールやエチレングリコールのような溶剤、尿素等を配合することが可能である。また、(A)成分以外の公知の第4級アンモニウム塩系の柔軟剤を併用しても本発明の効果には悪影響を及ぼすことはない。

【0021】本発明の柔軟剤の使用方法は、抄紙時のパルプスラリーに直接添加する方法や、或いは、5~1000倍に水で希釈して処理液を調整し、長網抄紙機或いは円網抄紙機により湿紙を得るワイヤーパート、この湿紙をプレスし脱水を行なうプレスパート、引き続いて加熱乾燥を行なうドライパート、或いはドライパートの後紙を塗工するコーター等を含有する塗工パート、トイレットペーパー等を製造するリワインドパート等の何れ

かの工程において、含浸機により含浸することも、噴霧機によりスプレーすることも、塗工機により塗布することも可能である。何れの場合にも、柔軟性の添加量(固形分)は、パルプ又は紙に対して0.01~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。この添加量が0.01重量%未満であると紙への分布状態が不均一になり十分な効果が得られない。また10重量%を超えるとべたつきが生じたり、紙力が低下したり或いは操業性不良となったりする。

10 【0022】

【実施例】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】実施例1

(1) ミルクカートンを脱墨した脱墨パルプ40%と広葉樹晒クラフトパルプ60%からなる原料パルプスラリーを叩解してフリーネス620~630ml(CSF)とした後、スラリーの濃度を1%に調整した。このパルプスラリーに、下記処方 of 柔軟剤を0.5%(対パルプ重量)添加し、十分攪拌した後、常法により13g/cm<sup>2</sup>の薄葉紙を抄造した。

<柔軟剤>

・成分

(A)成分：ジ水素添加牛脂アルキルメチルアンモニウムクロライド

(B)成分：ラウリン酸ナトリウム

(C)成分：ペンタエリスリトールステアリン酸エステル(モノエステル体及びジエステル体の合計含有量65%)

・配合量

30 (A)+(B)+(C)=5重量%

(B)/(A)=0~0.6(表1参照)

(C)/(A)=0~1.0(表1参照)

・調整方法

上記(A)、(B)及び(C)成分を60℃で溶解混合した後、50℃の温水中に適当な攪拌力の下で滴下混合し、冷却して得た水中分散液である。

【0024】(2)性能評価は、被試験紙を5枚片手で握り、柔軟性と弾力性の官能評価を行なった。その結果を表1に示す。評価基準は次の5段階評価とし、表中の数値は10人の平均値である。

[柔軟性]

-2: 柔らかくない

-1: やや柔らかくない

0: 柔軟剤を使用しない場合と同じ

1: やや柔らかい

2: 柔らかい

[弾力性]

-2: ふっくらしていない

-1: ややふっくらしていない

50 0: 柔軟剤を使用しない場合と同じ

1: ややふっくらとしている

\* 【0025】

2: ふっくらとしている

\* 【表1】

表1a

柔軟性の評価結果		(C) / (A) 重量比						
		0	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
(B) / (A) 重量比	0	方々	0	0	0	0	-1	-2
	0.001	0	1	1	1	1	0	-2
	0.01	0	2	2	2	1	0	-2
	0.05	0	2	2	2	1	0	-2
	0.1	0	1	1	1	1	0	-2
	0.4	0	1	1	1	1	0	-2
	0.6	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-2

表1b

柔軟性の評価結果		(C) / (A) 重量比						
		0	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
(B) / (A) 重量比	0	方々	-1	-1	-1	-2	-2	-2
	0.001	0	1	1	1	1	0	-2
	0.01	0	2	2	2	1	1	-2
	0.05	1	2	2	2	1	0	-2
	0.1	0	2	2	2	1	0	-2
	0.4	1	1	1	1	1	0	-2
	0.6	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2

## 【0026】実施例2

表2に示す組成の柔軟剤を得、実施例1と同じ薄葉紙を用いて柔軟性と弾力性を評価した。ただし、各成分の柔軟剤中の割合は、(A)成分が4重量%、(B)成分が0.005重量%、(C)成分が0.495重量%とし

た。評価結果を表3に示す。評価方法とブランクは実施例1と同じである。

## 【0027】

【表2】

配合 号	第4級アンモニウム塩 (A)	脂肪酸又はその塩 (B)	ペンタエリスリトールの エステル化物 (C)	エステル化物中のモノ エステル体及びジエス テル体の合計含有量
1	ジ硬化牛脂ジメチル アンモニウムクロライド	ステアリン酸アンモニウム	ペンタエリスリトール 硬化牛脂酸エステル	45重量%
2	ジ硬化牛脂ジメチル アンモニウムクロライド	ステアリン酸ナトリウム	ペンタエリスリトール 硬化牛脂酸エステル	45重量%
3	ジ硬化牛脂ジメチル アンモニウムクロライド	ステアリン酸ナトリウム	ペンタエリスリトール 硬化牛脂酸エステル	40重量%
4	ジパルミトイルジメチル アンモニウムクロライド	ステアリン酸ナトリウム	ペンタエリスリトール 硬化ラード酸エステル	45重量%
5	ビス(β-ヒドロキシステアリル) ジエチルアンモニウムクロライド	ステアリン酸ナトリウム	ペンタエリスリトール 硬化ラード酸エステル	45重量%
6	ジ硬化パーム油ジメチル アンモニウムクロライド	ステアリン酸ナトリウム	ペンタエリスリトール 硬化パーム油酸エステル	45重量%
7	ジ硬化パーム油ジメチル アンモニウムクロライド	ステアリン酸ナトリウム	ペンタエリスリトール 硬化菜種油酸エステル	45重量%
8	ジ硬化パーム油ジメチル アンモニウムクロライド	ステアリン酸ナトリウム	ペンタエリスリトール オレイン酸エステル	60重量%
9	ジステアリン酸ジメチルアンモニウムクロライド	硬化牛脂脂肪酸	ペンタエリスリトールステアリン酸エステル	65重量%
10	ジステアリン酸ジメチルアンモニウムクロライド	オレイン酸	ペンタエリスリトールステアリン酸エステル	65重量%
11	ジステアリン酸ジメチルアンモニウムクロライド	ミリスチン酸	ペンタエリスリトールステアリン酸エステル	65重量%
12	ジステアリン酸ジメチルアンモニウムクロライド	カプリン酸	ペンタエリスリトールステアリン酸エステル	65重量%

【0028】

【表3】

配合 番号	柔軟剤添加量 (対パルプ)	柔軟性	弾力性
1	0.5 重量%	1	2
2	0.1 重量%	1	1
	0.5 重量%	2	2
	1.0 重量%	2	2
	3.0 重量%	2	2
	5.0 重量%	2	2
3	0.5 重量%	2	2
4	0.5 重量%	1	2
5	0.5 重量%	1	1
6	0.5 重量%	2	2
7	0.5 重量%	2	2
8	0.5 重量%	2	2
9	0.5 重量%	1	2
10	0.5 重量%	1	1
11	0.5 重量%	2	1
12	0.5 重量%	2	1

30

40

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07189171 A**(43) Date of publication of application: **25.07.95**

(51) Int. Cl.

**D21H 17/07**  
**D21H 17/14**
(21) Application number: **05335494**(71) Applicant: **KAO CORP**(22) Date of filing: **28.12.93**(72) Inventor: **TAKAHASHI HIROMICHI**(54) **SOFTENER FOR PAPER**

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a softener composed of a quaternary ammonium salt containing a specific group, a specific fatty acid and an esterified compound of pentaerythritol in specific ratios and capable of imparting softness and elasticity to papers.

CONSTITUTION: This softener for paper capable of imparting softness, water absorption and further elasticity to paper without deteriorating water absorption and strength of the paper by dispersing a mixture of (A) a quaternary ammonium salt having one or two of a 10-24C alkyl, alkenyl, or  $\beta$ -hydroxyalkyl in a molecule, (B) a 8-24C straight chain saturated or unsaturated fatty acid or its salt (e.g. capric acid, lauric acid, myristic acid, stearic acid or a hardened tallow fatty acid) and (C) an ester of a 10-24C fatty acid with pentaerythritol in weight ratios of 0.0001-0.4 in B/A and 0.01-0.5 in C/A and in the total amount of A, B and C components of 3-25wt.%, in water. Further, the quaternary ammonium salt is expressed by the formula ( $R_1$  and  $R_2$  are each 10-24C alkyl, etc.;  $R_3$  and  $R_4$  are each 1-3C alkyl, etc.; X is a halogen, etc.).

